

DIALOG(R) File 347:JAPIO  
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

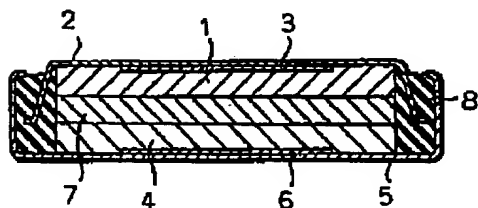
04198471    \*\*Image available\*\*  
NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

PUB. NO.:        05-190171    JP 5190171    A]  
PUBLISHED:      July 30, 1993 (19930730)  
INVENTOR(s):    NAKANE IKUROU  
                 YOSHIMURA SEIJI  
                 FURUKAWA SANEHIRO  
APPLICANT(s):   SANYO ELECTRIC CO LTD [000188] (A Japanese Company or  
                 Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.:      04-006737    [JP 926737]  
FILED:          January 17, 1992 (19920117)  
INTL CLASS:     [5] H01M-004/02; H01M-004/64; H01M-010/40  
JAPIO CLASS:    42.9 (ELECTRONICS -- Other)  
JOURNAL:        Section: E, Section No. 1457, Vol. 17, No. 608, Pg. 112,  
                 November 09, 1993 (19931109)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a nonaqueous electrolyte secondary battery which has the long cycle characteristic life and the superior cycle characteristic after storage.

CONSTITUTION: As the negative electrode 1 of a nonaqueous electrolyte secondary battery, is used the alloy of Li as activating substance and a basic material which consists of the alloy which is formed by adding at least one kind selected from the metals which are more electrochemically precious than aluminium, into the alloy formed from aluminium and manganese. The addition quantity of manganese in the alloy as basic material is 0.1-2.0wt.%, and the addition quantity of at least one kind selected from vanadium, chromium, and titanium is selected to 0.01-2.0wt%.





DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009582228

WPI Acc No: 1993-275774/199335

XRAM Acc No: C93-122986

XRPX Acc No: N93-211882

**Non-aqueous electrolytic secondary battery - has anode composed of aluminium-manganese alloy, vanadium chromium@ or titanium and lithium as active material NoAbstract**

Patent Assignee: SANYO ELECTRIC CO (SAOL )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5190171	A	19930730	JP 926737	A	19920117	199335 B

Priority Applications (No Type Date): JP 926737 A 19920117

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5190171	A	6	H01M-004/02	

Abstract (Basic): JP 5190171 A

Dwg.1/5

Title Terms: NON; AQUEOUS; ELECTROLYTIC; SECONDARY; BATTERY; ANODE; COMPOSE  
; ALUMINIUM; MANGANESE; ALLOY; VANADIUM; CHROMIUM; TITANIUM; LITHIUM;  
ACTIVE; MATERIAL; NOABSTRACT

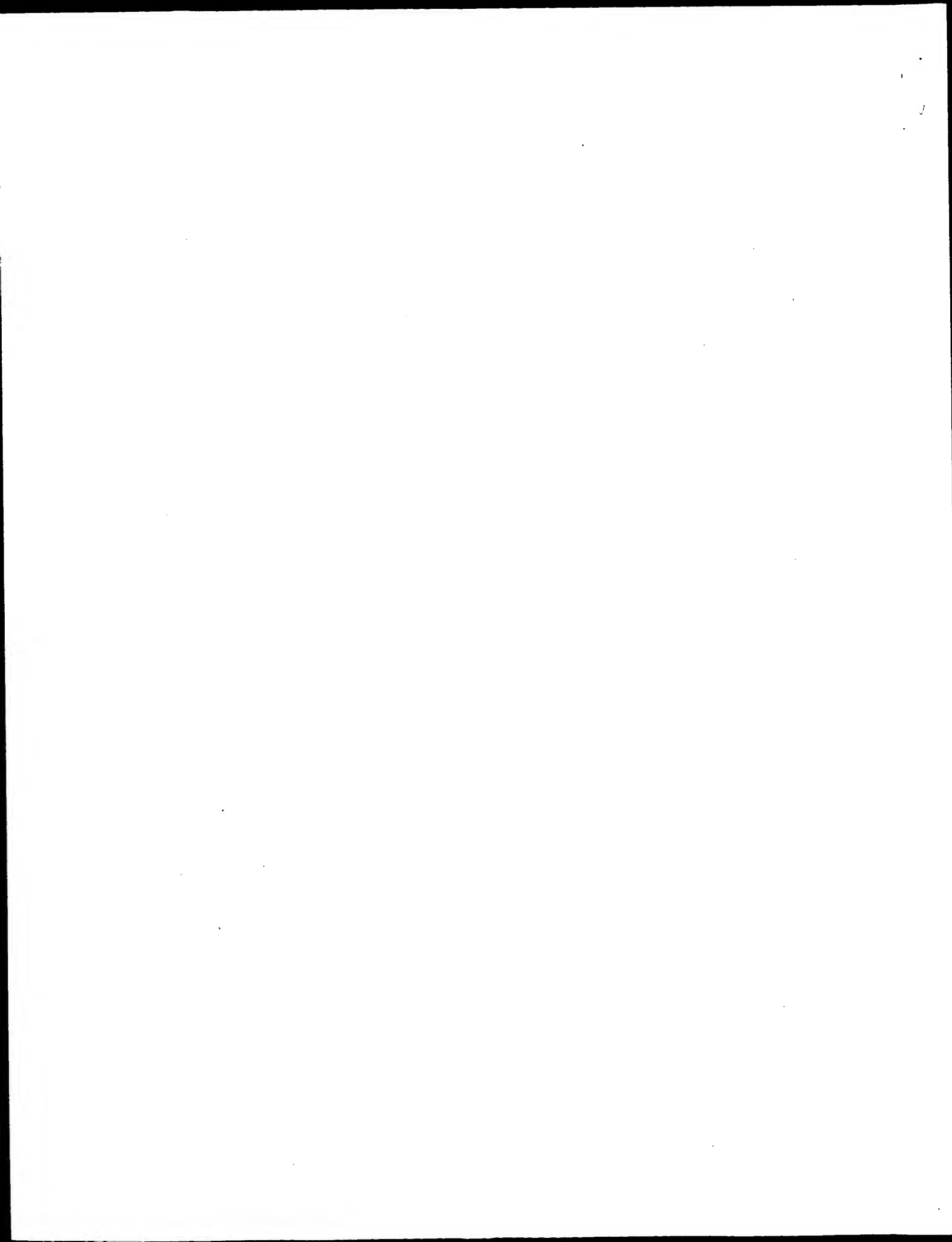
Derwent Class: L03; M26; X16

International Patent Class (Main): H01M-004/02

International Patent Class (Additional): H01M-004/64; H01M-010/40

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (EPI/S-X): X16-B01F1; X16-E01C



(10)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-190171

(43)公開日 平成5年(1993)7月30日

(51)Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H 0 1 M 4/02  
4/84  
16/40D  
A  
Z

審査請求 未請求 請求項の数9(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-6737

(22)出願日 平成4年(1992)1月17日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72)発明者 中根 育朗

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 吉村 精司

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 古川 修弘

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

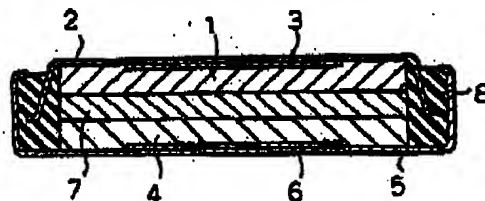
(74)代理人 弁理士 西野 卓爾

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【目的】 サイクル特性寿命が長く、しかも保存後のサイクル特性にも優れた非水電解液二次電池を得ることを目的とする。

【構成】 非水電解液二次電池の負極1として、アルミニウムとマンガンをから成る合金に、アルミニウムよりも電気化学的に貴な金属から選ばれる少なくとも一種を添加した合金から成る基体材料と、活物質であるリチウムとの合金を用いる。またこの基体材料となる合金中のマンガンの添加量は、0.1wt%以上で、2.0wt%以下であり、且つバナジウム、クロム、チタンより選ばれる少なくとも一種の添加量は、0.01wt%以上、2.0wt%以下、に選ばれている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 充放電可能な正極と、非水電解質と、負極と、を備え、前記負極は、アルミニウムとマンガンをから成る合金に、アルミニウムよりも電気化学的に貴な金属から選ばれる少なくとも一種を添加した合金から成る基体材料と、活物質であるリチウムとの合金から成ることを特徴とした非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記負極は、前記基体材料と活物質であるリチウムとを電気化学的に反応させて作製した合金から成ることを特徴とした請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記アルミニウムより電気化学的に貴な金属は、バナジウム、クロム、チタンから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1、または請求項2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記負極の基体材料である合金中のマンガンの量は、0.1wt%以上で、2.0wt%以下であり、且つバナジウムの添加量は、0.01wt%以上、2.0wt%以下であることを特徴とした請求項3記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 前記負極の基体材料である合金中のバナジウムの添加量は、0.1wt%で、以上1.0wt%以下であることを特徴とする請求項4記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 前記負極の基体材料である合金中のマンガンの量は、0.1wt%以上で、2.0wt%以下であり、且つクロムの添加量は、0.01wt%以上、2.0wt%以下であることを特徴とした請求項3記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 前記負極の基体材料である合金中のクロムの添加量は、0.1wt%以上で、1.0wt%以下であることを特徴とする請求項6記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】 前記負極の基体材料である合金中のマンガンの量は、0.1wt%以上で、2.0wt%以下であり、且つチタンの添加量は、0.01wt%以上、2.0wt%以下であることを特徴とした請求項3記載の非水電解質二次電池。

【請求項9】 前記負極の基体材料である合金中のチタンの添加量は、0.1wt%以上で、2.0wt%以下であることを特徴とする請求項8記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はリチウム等のアルカリ金属、あるいはアルカリ土類金属を活物質とする負極と、二酸化マンガ、三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、硫化チタンなどを活物質とする正極とを備えた非水電解質二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウム等のアルカリ金属、あるいはアルカリ土類金属を活物質とする負極と、二酸化マンガ、三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、硫化チタンなどを活物質とする正極とを備えた非水電解質二次電池は、現在二次電池として多用されているニカド電池などに比べ、電池容量が多いことが知られており、盛んにその研究が成されてお、一部実用化の域に達している。

【0003】ところがこの種電池の問題点としては、負極活物質であるリチウムが、充電の際に負極表面に樹枝状に成長して正極に接し、内部短絡を引き起こすために充放電サイクルが極めて短いことが挙げられる。

【0004】このリチウムの負極表面への樹枝状成長に対する対策として負極をリチウム合金で構成することが提案されている。

【0005】これはリチウム単独の場合、放電によってリチウムがイオンになって溶出すると負極表面が凹凸状となり、その後の充電の際、リチウムが凸部に集中的に電析して樹枝状に成長するのに対し、リチウム合金の場合には充電時にリチウムが負極の基体となる金属と合金を形成するように還元するため、リチウムの樹枝状成長が抑制されるという利点を奏すためである。このような基体となる金属としてはアルミニウム合金や、鉛、錫、カドミウムなどの合金が提案されており、特にアルミニウム中にマンガンを添加した合金を基体材料としたリチウム合金を使用すればサイクル特性が優れた電池を作製でき、実用化されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 然し乍らこの種のリチウム合金を用いた電池では保存後のサイクル特性が劣化するという新たな課題が存在することが判明した。これは保存によりリチウムとアルミニウムの合金が電解液と反応してリチウム-アルミニウム合金表面に負活性皮膜が生成し、充放電時リチウムの挿入、脱離反応を阻害するため負極反応が局在化し、その反応が集中して生じる部分でリチウム-アルミニウム合金の微粉化が生じ、電極の腐蝕や電極の脱落等が起きるためである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明はこのような新たな課題に鑑みて為されたものであって、非水電解質二次電池の負極として、アルミニウムとマンガンをから成る合金に、アルミニウムよりも電気化学的に貴な金属から選ばれる少なくとも一種を添加した合金から成る基体材料と、活物質であるリチウムとの合金を用いている。

【0008】またこの基体材料となる合金中のマンガンの添加量は、0.1wt%以上で、2.0wt%以下であり、且つバナジウム、クロム、チタンより選ばれる少なくとも一種の添加量は、0.01wt%以上、2.0wt%以下、に選ばれている。

## 【0009】

【作用】 本発明によれば、サイクル特性寿命が長く、し

かも保存後のサイクル特性にも優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

【0010】この理由は基体材料としてアルミニウムとマンガンとの合金を用いることによって、マンガンの添加の効果により合金中にリチウムとの反応の活性点が増加し、反応の局在化が抑制されサイクル特性が向上し、更にバナジウム、クロム、チタン等の添加効果により保存時に負極表面上に負活性皮膜が生成することを抑制するため、保存後のサイクル特性の劣化を抑えることができたものと考えられる。またここでバナジウム、クロム、チタンの添加が負活性皮膜の生成を抑制する理由は定かではないが、これらの金属が電解液とリチウムとの反応の被毒作用があるためではなからうか。

【0011】

【実施例】図1は本発明に係る非水電解質二次電池の一実施例を示す断面図であって、1は本発明の特徴とするリチウム合金から成る負極であって、負極筒2の内底面に固着した負極集電体3に圧着されている。4は正極であって、活物質としてのマンガ酸化物にアセチレンブラック電解質とフッ素樹脂粘着剤とを80:10:10\*20

\* (重量比) の割合で混合した合剤を成型したものであり、正極筒5の内底面の正極集電体6に圧着されている。

【0012】7はポリプロピレン不織布よりなるセパレータであって、このセパレータはプロピレンカーボネートと1,2ジメトキシエタンとの等体積混合溶液に過塩素酸リチウムを1モル/リットル溶解した非水電解液が含浸されている。8は正、負極筒を電気絶縁する絶縁パッキングである。尚、電池寸法は直径25mmφ、厚み3.0mmである。

【0013】次に本発明の特徴とする負極1の作成例について詳述する。

【0014】【作成例1】アルミニウム中にマンガンを1.0wt%と、バナジウムを表1に示す量になるように添加して溶融して鋳造した後、冷却して得たアルミニウムのインゴットを冷間圧延し厚み0.5mmのAl-Mn-V合金の板を作製した。

【0015】

【表1】

電池	H-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	H-2
V量 wt%	0.0	0.01	0.1	0.3	0.5	0.8	1.0	1.5	2.0	3.0

【0016】新様にして作製したAl-Mn-V合金板を直径19mmの円盤上に打ち抜き、これを1モル/リットルとなるようにLiClO<sub>4</sub>を溶解した1.3ジオキソラン中で電解し、200mAhの電気量に相当するリチウムと反応させて合金化した。このようにして作製した負極1を用いて作製した電池のうち、バナジウムVの添加量が0.01wt%~2.0wt%のものをそれぞれ本発明電池A-1~A-8とし、バナジウムを添加していないもの、並びに添加量3.0wt%のものを比較電池H-1、H-2とする。

【0017】図2にバナジウム添加量を横軸にとり、縦軸にサイクル数をとったサイクル特性図を示す。この図において、実線は電池組立て直後の二次電池の特性、破線は電池組立て後、室温で1年間保存したものの特性を示す。

※それぞれ示しており、バナジウムの添加量が0.01wt%~2.0wt%のもの(A-1~A-8)が優れたサイクル特性を示すことがわかる。またバナジウムの添加量が0.1wt%~1.0wt%のもの(A-2~A-6)のものが特に優れた特性を示している。

【0018】尚、この時の試験条件は放電容量12mAhとし、充電は3mAで3.2Vを終止としている。

【0019】【作成例2】バナジウムの代わりにクロムを使用する他は作成例1と同様にして電池を作製した。ここで表2に本発明電池B-1~B-8と比較電池H-1、H-3の負極基体材料中のクロム添加量を示す。

【0020】

【表2】

電池	H-1	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	H-3
Cr量 wt%	0.0	0.01	0.1	0.3	0.5	0.8	1.0	1.5	2.0	3.0

【0021】図3にクロム添加量を横軸にとり、縦軸にサイクル数をとったサイクル特性図を示す。この図において、実線は電池組立て直後の電池の特性、破線は室温で1年間保存後の電池の特性をそれぞれ示しており、ク★50

★クロムの添加量が0.01wt%~2.0wt%の電池(B-1~B-8)が優れたサイクル特性を示すことがわかる。またクロムの添加量が0.1wt%~1.0wt%のもの(B-2~B-6)のものが特に優れた特性

を示している。尚、この時の試験条件は、作成例1と同様である。

【0022】【作成例 3】バナジウム代わりにチタンを使用する他は作成例1と同様にして電池を作製した。ここで表3に本発明電池C-1～C-8と比較電池\*

\* H-1、H-4の負極基体材料中のチタン添加量を示す。

【0023】  
【表3】

電池	H-1	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	H-4
Ti量 wt%	0.0	0.01	0.1	0.3	0.5	0.8	1.0	1.5	2.0	3.0

【0024】図4にチタン添加量を横軸にとり、縦軸にサイクル数をとったサイクル特性図を示す。この図において、実線は電池組立て直後のものの特性、破線は室温で1年間保存後のものの特性をそれぞれ示しており、チタンの添加量が0.01wt%～2.0wt%の電池(C-1～C-8)が優れたサイクル特性を示すことがわかる。またチタンの添加量が0.1wt%～1.0wt%のもの(C-2～C-6)のものが特に優れた特性を示している。尚、この時の試験条件も、作成例1と同様である。

※様である。

【0025】【作成例 4】アルミニウム中にバナジウム0.5wt%と、マンガンを表4に示す量になるように添加して溶融して鋳造した後、冷却して得たアルミニウムのインゴットを冷間圧延し厚み0.5mmのAl-Mn-V合金の板を作製した。

【0026】  
【表4】

電池	H-5	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	H-6
Mn量 wt%	0.0	0.01	0.1	0.3	0.5	0.8	1.0	1.5	2.0	3.0

【0027】同様にして作製したAl-Mn-V合金板を直径19mmの円盤上に打ち抜き、これを1モル/リットルとなるようにLiClO<sub>4</sub>を溶解した1.3ジオキソラン中で電解し、200mAhの電気量に相当するリチウムと反応させて合金化した。このようにして作製した負極1を用いて作製した電池のうち、マンガンMnの添加量が0.01wt%～2.0wt%のものをそれぞれ本発明電池D-1～D-8とし、マンガンを追加していないもの、並びに添加量3.0wt%のものを比較電池H-5、H-6とする。

【0028】図5にマンガン添加量を横軸にとり、縦軸にサイクル数をとったサイクル特性図を示す。この図において、実線は電池組立て直後の二次電池の特性で、破線は組立て後、室温で1年間保存した電池の特性をそれぞれ示しており、マンガンの添加量が0.01wt%～2.0wt%のもの(D-1～D-8)が優れたサイクル特性を示すことがわかる。またマンガンの添加量が0.1wt%～2.0wt%の電池(D-2～D-8)が特に優れた特性を示している。尚、この時の試験条件も、作成例1の場合と同じである。

【0029】

【発明の効果】本発明以上の説明から明らかなように、非水電解質二次電池の負極として、アルミニウムと\*

マンガンとから成る合金に、アルミニウムよりも電気化学的に貴な金属から選ばれる少なくとも一種を添加した合金から成る基体材料と、活物質であるリチウムとの合金を用いているので、二次電池にとって重要なサイクル特性が改善されており、特に電池組立て後に保存状態に置かれていた電池のサイクル特性が著しく改善され、非水電解質二次電池に対する工業的価値は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解質二次電池の縦断面図である。

【図2】本発明電池A-1～A-8と比較電池H-1、H-2とのサイクル特性図である。

【図3】本発明電池B-1～B-8と比較電池H-1、H-3とのサイクル特性図である。

【図4】本発明電池C-1～C-8と比較電池H-1、H-4とのサイクル特性図である。

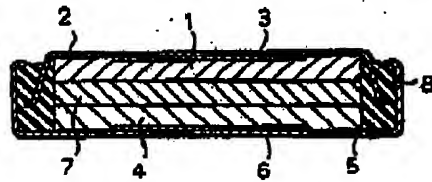
【図5】本発明電池D-1～D-8と比較電池H-5、H-6とのサイクル特性図である。

【符号の説明】

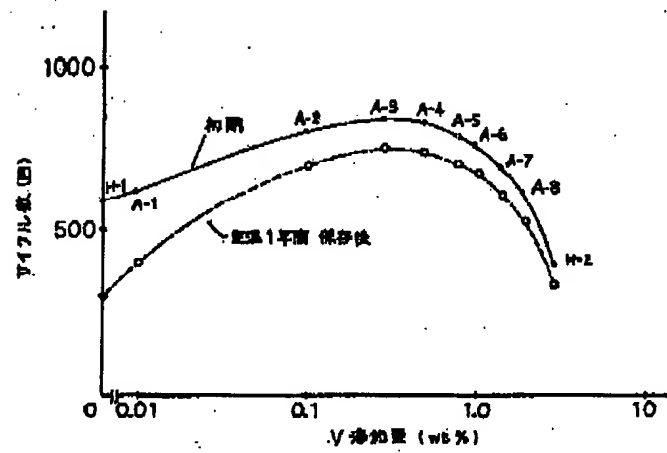
1 負極  
4 正極  
7 セパレータ



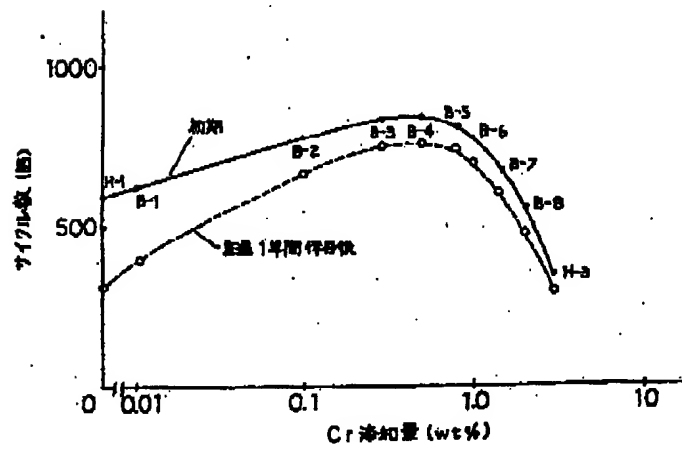
【図1】



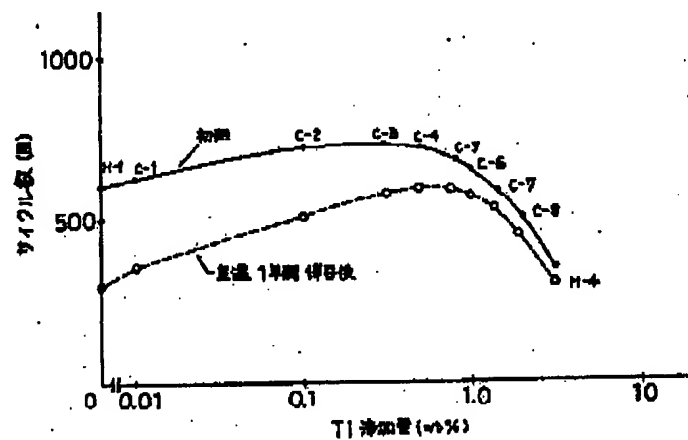
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

